



#4  
# 16014801

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

**Bureau voor de Industriële Eigendom**



This is to declare that in the Netherlands on June 14, 1999 under No. 1012324,  
in the name of:

**DSM N.V.**

in Heerlen

a patent application was filed for:

"Werkwijze voor de bereiding van een slagvaste polymeer samenstelling",

("Process for the preparation of an impact-resistant polymer composition")

and that the documents attached hereto correspond with the originally filed documents.

Rijswijk, November 28, 2001.

In the name of the president of the Netherlands Industrial Property Office

N.A. Oudhof

UITTREKSEL

De uitvinding heeft betrekking op een  
5 werkwijze voor de bereiding van een slagvaste  
polymeersamenstelling, omvattende 0,5-75 gewichtsdel  
van een rubbersamenstelling (per 100 gewichtsdel  
matrixpolymeer) door

- a) het mengen in de smelt van het matrixpolymeer A  
10 met een samenstelling omvattende de  
rubbersamenstelling gedispergeerd in een  
matrixpolymeer B, waarbij B is desgewenst A, en
- b) de dispersie van de genoemde rubbersamenstelling  
in matrixpolymeer B verkregen is door het mengen  
15 in de smelt van matrix-polymeer B met een  
rubbersamenstelling die tenminste één  
gefunctionaliseerde rubber en tenminste één niet-  
gefunctionaliseerde rubber bevat.

De samenstelling volgens de werkwijze van  
20 de uitvinding vertoont een verbeterde slagvastheid bij  
minder tot geen kruip en is ondermeer geschikt voor  
toepassing in pluggen, als warmtebrug in aluminium  
profielen voor ramen en kozijnen en in hamerkoppen.

WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN EEN SLAGVASTE POLYMEER  
SAMENSTELLING

5

De uitvinding heeft betrekking op een  
werkwijze voor de bereiding van een slagvaste polymeer-  
10 samenstelling bevattende 0,5-75 gewichtsdelen van een  
rubbersamenstelling (per 100 gewichtsdelen van het  
matrixpolymeer).

Dergelijke samenstellingen zijn ondermeer  
bekend uit US-A-4,174,358 en diverse werkwijzen om deze  
15 samenstellingen te bereiden worden in deze  
octrooipublicatie geopenbaard. Deze werkwijzen omvatten  
alle in essentie de stap van functionalisering van de  
rubber en het vervolgens inmengen in de gewenste  
concentratie van de gefunctionaliseerde rubber in het  
20 matrixpolymeer.

Deze uit de stand van de techniek bekende  
polymeersamenstellingen vertonen in het algemeen een  
goede slagvastheid, die ondermeer in belangrijke mate  
bepaald wordt door het gehalte rubber in de  
25 samenstelling. Echter door de aanwezigheid van de  
rubbersamenstelling neemt de stijfheid af en neemt de  
kruip toe.

Voor toepassingen waarbij geen tot slechts  
een minimale kruip is toegelaten maar toch een goede  
30 slagvastheid vereist is, bijvoorbeeld in  
kunststofhamerkoppen, is het derhalve noodzakelijk te  
kunnen beschikken over een polymeersamenstelling die  
deze combinatie van tegenstrijdige eigenschappen bezit.  
Een andere toepassing, waarin deze combinatie van  
35 eigenschappen noodzakelijk is, is die van

- 2 -

kunststofprofielen als warmtebrug in metalen raam- en deurprofielen en schroefpluggen, waarbij voor de montage taatheid vereist is en bij de daaropvolgende duurbelasting geen kruip mag optreden. Samenstellingen  
5 verkregen met werkwijze volgens de stand van de techniek kunnen hieraan echter niet geheel voldoen.

Doel van de uitvinding is derhalve een werkwijze voor de bereiding van een slagvaste polymeer-samenstelling die bij geen tot slechts minimale kruip  
10 beschikt over een uitstekende slagvastheid.

Dit doel wordt bereikt door het mengen in de smelt van een matrixpolymeer A met een samenstelling omvattende een gedispergeerde rubbersamenstelling in een matrixpolymeer B, en waarbij de gedispergeerde  
15 rubbersamenstelling in matrixpolymeer B is verkregen door het mengen in de smelt van matrixpolymeer B met een rubbersamenstelling die tenminste één niet-gefunctionaliseerde rubber en één gefunctionaliseerde rubber bevat, in zodanige hoeveelheden dat de gewenste  
20 concentratie rubber in de slagvaste polymeersamenstelling wordt bereikt.

Tevens vormen onderdeel van de uitvinding, de samenstelling verkrijgbaar met de werkwijze volgens de uitvinding en de voortbrengsels verkregen uit de  
25 samenstelling volgens de uitvinding, alswel het (korrel)mengsel van matrixpolymeer A en de gedispergeerde rubbersamenstelling in matrixpolymeer B benodigd voor de werkwijze van de uitvinding.

Het matrixpolymeer A is in principe vrij te  
30 kiezen, de werkwijze volgens de uitvinding biedt echter voordelen wanneer het polymeer A is gekozen uit de groep bestaande uit polyamiden, polyesters, polyacetalen en polycarbonaten. De uitvinding is in het bijzonder werkzaam indien het polymeer A een polyamide

of een polyester is.

Voor het matrixpolymeer B kan in principe elk polymeer gekozen worden dat goed mengbaar is met polymeer A en waarin de rubbersamenstelling goed  
5 gedispergeerd kan worden. Bij voorkeur kiest men het polymeer B uit de groep bestaande uit polyamiden, polyesters, polyacetalen en polycarbonaten. Met nog meer voorkeur zijn polymeer A en B van hetzelfde type polymeer, bijvoorbeeld zijn zowel A als B een  
10 polyamide, bijvoorbeeld een alifatisch en een semi-aromatisch polyamide. Met de grootste voorkeur zijn A en B identiek.

De rubbersamenstelling, die in polymeer B gedispergeerd is, omvat tenminste één niet-  
15 gefunctionaliseerde rubber en tenminste één gefunctionaliseerde rubber. Onder rubber wordt hier verstaan een polymere verbinding met een glasovergangstemperatuur lager dan 0°C, bij voorkeur lager dan -20°C, met de grootste voorkeur lager dan -40°C.

20 Een rubber wordt gefunctionaliseerd genoemd wanneer deze groepen bevat die kunnen reageren met het matrixpolymeer B en/of A.

Voorbeelden van polymeren vallend onder de definitie van rubber zijn copolymeren van ethyleen en  
25  $\alpha$ -olefinen, bijvoorbeeld ethyleen-propyleen rubbers. Zeer geschikt voor toepassing in de werkwijze volgens de uitvinding zijn de zogenaamde plastomeren gebaseerd op ethyleen en C4-C12 olefinen bijvoorbeeld octeen en geproduceerd met toepassing van een metallocen  
30 katalysator.

Andere rubbers die goed toegepast kunnen worden in de werkwijze volgens de uitvinding zijn op styreen-butadieen gebaseerde blokcopolymeren.

Functionele groepen kunnen op vele manieren in de rubber worden geïntroduceerd. Een groot aantal bereidingswijzen en voorbeelden van deze gefunctionaliseerde rubbers is bijvoorbeeld beschreven in de reeds eerder genoemde US octrooipublicatie US-A-4,174,358. Diverse van deze gefunctionaliseerde rubbers zijn commercieel onder verschillende namen verkrijgbaar. Zeer geschikt zijn rubbers die chemisch gemodificeerd zijn door reactie met maleïnezuur-anhydride of door entcoppolymerisatie van de rubber met een onverzadigd dicarbonzuuranhydride of een onverzadigd dicarbonzuur of een ester daarvan, bijvoorbeeld maleïnezuuranhydride, itaconzuur en itaconzuuranhydride, fumaarzuur en maleïnezuur of een glycidylacrylaat, bijvoorbeeld glycidylmethacrylaat, en vinylalkoxysilaan. De functionele groepen zijn zeer reactief ten opzichte van ondermeer amino-eindgroepen in polyamiden, hydroxyleindgroepen in polyesters en zure eindgroepen in zowel polyamiden als polyesters.

Het gehalte aan functionele groepen leveren de verbindingen in de gefunctionaliseerde rubber kan binnen ruime grenzen variëren, bijvoorbeeld tussen 0,01 en 5 gew%. De beste resultaten worden in het algemeen bereikt met een gehalte tussen 0,3 en 3 gew%.

De gewichtsverhouding niet-gefunctionaliseerde : gefunctionaliseerde rubber kan tussen ruime grenzen variëren en wordt mede bepaald door het gehalte functionele groepen in de rubber en beschikbare reactieve groepen in het matrixpolymeer. De vakman kan dit door eenvoudig experimenteren vaststellen. In het algemeen zal deze verhouding liggen tussen 10 en 0,1, bij voorkeur tussen 5 en 0,1.

Het gehalte rubbersamenstelling in de samenstelling met matrixpolymeer B kan binnen ruime

- 5 -

grenzen variëren, bijvoorbeeld tussen 20 en 70 gew% berekend op het totaal gewicht rubbersamenstelling + polymeer B, bij voorkeur wordt het gehalte rubbersamenstelling zo hoog mogelijk gekozen, 5 bijvoorbeeld hoger dan 30 gew%, met meer voorkeur hoger dan 40 gew%. Zeer goede resultaten worden bereikt met gehalten van tenminste 50 gew% of hoger.

De niet-gefunctionaliseerde rubber en de rubber, die gefunctionaliseerd is, kunnen identiek zijn 10 of verschillen. Bijvoorbeeld zijn combinaties mogelijk van een etheen- $\alpha$ -olefine copolymeer en hetzelfde etheen- $\alpha$ -olefine copolymeer dat met bijvoorbeeld maleïnezuuranhydride is gemodificeerd. Hetzelfde etheen- $\alpha$ -olefine copolymeer kan ook gecombineerd zijn 15 met bijvoorbeeld een zuur gemodificeerd styreen-butadieen tri-blokcopolymeer.

Bijzonder goede resultaten worden bereikt met de werkwijze volgens de uitvinding wanneer de rubbersamenstelling in het matrixpolymeer B in fijn 20 gedispergeerde deeltjes aanwezig is. Bij voorkeur zijn daarbij de gedispergeerde deeltjes van de rubbersamenstelling opgebouwd uit een kern van niet-gefunctionaliseerde rubber en een schil van gefunctionaliseerde rubber.

25 De samenstelling van het matrixpolymeer B met de rubbersamenstelling kan worden verkregen door het mengen in de smelt van de samenstellende componenten. Hierbij worden bij voorkeur hoge afschuifkrachten toegepast en worden de condities 30 zodanig gekozen dat de viscositeit in de smelt van de rubberfase hoger is dan die van de polymeermatrix. Tijdens het proces van smeltmengen kan de rubberfase desgewenst vernetten. De voorkeur wordt echter gegeven aan een onvernette rubber. Onder onvernette rubber

- 6 -

wordt hier verstaan een rubber die hoofdzakelijk niet vernet is. In de praktijk is het echter vrijwel onvermijdelijk dat tijdens het mengen in de smelt bij de daarbij heersende hoge temperaturen toch enige vernetting optreedt. Het hieruit resulterende gelgehalte zal geringer dan 50 gew%, bij voorkeur minder dan 30 gew%, bij nog grotere voorkeur minder dan 10 gew% zijn. Het gelgehalte is hier gedefinieerd als de fractie van de rubber die onoplosbaar is in het oplosmiddel dat geschikt is voor de onderhavige rubber. Voor ethyleen-propyleen copolymeer rubbers is dit oplosmiddel bijvoorbeeld xyleen. Wanneer gesproken wordt van het vernetten van de rubbersamenstelling dan wordt hieronder verstaan het uitvoeren van het smeltmengproces in aanwezigheid van een vulcanisatiemiddel, bijvoorbeeld een peroxide.

Desgewenst kan de rubbersamenstelling eerst vernet worden tijdens het inmengen van de samenstelling in het matrixpolymeer A. Deze werkwijze heeft het voordeel dat onder mildere en beter controleerbare condities gewerkt kan worden, waardoor minder schade wordt aangericht aan het matrixpolymeer, tevens biedt deze werkwijze het voordeel dat mechanische eigenschappen van geval tot geval op basis van dezelfde samenstellingen kunnen worden aangepast.

Voor het mengen in de smeltfase kunnen de gangbare technieken en apparatuur worden toegepast. Bijzonder geschikt voor het produceren van de samenstelling in polymeermatrix B is bijvoorbeeld een meedraaiende dubbelschroefsextruder, terwijl voor het inmengen van de samenstelling in het matrixpolymeer A in veel gevallen kan worden volstaan met een enkelschroefsextruder, die direct voorgeschakeld kan zijn bij het spuitgietsproces. Bij voorkeur wordt de



- 7 -

mengbewerkingen in de smelt uitgevoerd onder inert gasatmosfeer.

Bij het smeltmengen kunnen desgewenst de gangbare additieven en toeslagstoffen voor de polymeer  
5 samenstellingen worden toegevoegd, bijvoorbeeld stabilisatoren, kleurstoffen, verwerkingshulpstoffen, bijvoorbeeld losmiddelen, vlamvertragende additieven en vulstoffen of versterkende (vezel)materialen. Bij voorkeur worden de additieven en toeslagstoffen eerst  
10 in de smelt ingebracht nadat de rubbersamenstelling in het matrixpolymeer is gedispergeerd.

De grootste voorkeur heeft het toevoegen van de hulp- en toeslagstoffen aan de smelt van polymeer A, desgewenst tegelijk met het inmengen van de  
15 samenstelling van polymeermatrix B, of gescheiden daarvan.

De uitvinding wordt nu nader toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden en vergelijkende voorbeelden.

20

Materialen:

AKULON® F 235C	polyamide-6, rel. visc. 2,3 van DSM
AKULON® 223 TP4	blend van polyamide 6 en Exxelor® (80:20) van DSM, Nederland
AKULON® K 120	Polyamide-6, rel. visc. 2,2 van DSM
EXXELOR®	etheen-propreen rubber gemodificeerd met 0,7 gew% maleinezuuranhydride van Exxon, USA
KRATON® FG 1901X	styreen-butadieen blokcopolymeer gemodificeerd met 2 gew% maleinezuuranhydride van Shell, Nederland
EXACT® 8201	etheen-octene (C8) copolymeer van DEX PLASTOMERS, Nederland

- 8 -

EXACT® MZA            Maleinezuur gemodificeerd etheen-octeen  
copolymeer, 0,9 gew% MZA

Voorbeelden en vergelijkende experimenten

Van de bovengenoemde materialen werden de  
samenstellingen als vermeld in Tabel 1 geproduceerd.

- 9 -

Tabel 1

Samenstelling gew. delen	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
AKULON® F 235C	100	75		90		90		90		90	95		90
AKULON® K 120			50		50		50		60			50	
AKULON® TP4	-	25											
EXXELOR®	-		50		20								
KRATON® FG	-								10		1		
C8-EXACT®	-						40		40		4		
C8-EXACT® MZA	-						10					50	
Samenstelling 3				10									
Samenstelling 5						10							
EPDM					30								
Samenstelling 7								10					
Samenstelling 9										10			
Samenstelling 12													10
deeltjesgrootte [µm]	nvt	0,4- 2		0,5- 4		0,5- 3		0,4- 1,6		0,1- 0,6	0,3- 1,5		0,5- 3,0
I20D notched 23°C [kJ/m²]	7,2	12,8	NB	12,5	NB	13,0	NB	13,5	NB	13,0	11,8	NB	12,4
kruip		-		-		0		+		+	-		+

- 10 -

De samenstellingen werden alle verkregen door de componenten in de vaste fase voor te mengen en vervolgens een dubbelschroefsextruder toe te voeren en bij een temperatuurprofiel van 150 tot 260°C te mengen.

5 De eigenschappen van de samenstelling 2, 4, 6, 8, 10, 11 en 13 werden vergeleken. (samenstellingen 6, 8, 10 volgens de werkwijze van de uitvinding, de overige zijn vergelijkende experimenten).

Onderzocht werden:

- 10 1) De morfologie, in het bijzonder het voorkomen en de deeltjesgrootte van de rubberfase. Hiertoe werden TEM, transmissie-electronenmicroscopie, opnamen gemaakt.
- 15 2) Het mechanische gedrag, met name de slagvastheid, (Izod gekerfd), en het kruipgedrag op basis van praktijkproeven.

Morfologie: De rubberfase in de samenstellingen 2, 4, 6, 8, 10 en 13 was gedispergeerd in de polyamidematrix. Bij samenstelling 11 was sprake van 2 rubberfasen, namelijk zeer fijne deeltjes Kraton < 100 nm en grotere deeltjes EXACT® waarvan de diameter varieerde tussen 0,5 en 2 µm. Deze deeltjes waren over het algemeen voorzien van een zeer dunne schil van KRATON® FG. In samenstelling 10 was alle KRATON® FG 20 aanwezig in de schil rond de EXACT® deeltjes die in een deeltjesgrootte van ongeveer 0,1-0,6 µm aanwezig waren.

In alle gevallen, waarin een combinatie van gefunctionaliseerde rubber en een niet-gefunctionaliseerde rubber was toegepast, was er sprake 25 van een uitgesproken bol-schil opbouw van de deeltjes in de rubberfase.

30

Voorbeeld 1 en vergelijkend Experiment A

Van samenstelling 10 en samenstelling 2 werd een staaf met diameter 8 cm geëxtrudeerd. Uit deze staven werden hamerkoppen gefraisd, die door middel van een pen op een houten steel werden vastgezet. De hamerkop verkregen uit samenstelling 2 vertoonde na enige tijd speling op de steel, (vergl. Exp. A), de kop uit samenstelling 10 (Voorbeeld 1) zat daarentegen nog goed vast na 14 dagen beproeving.

10

Voorbeeld 2 en vergelijkend Experiment B

Van de samenstellingen 2, 4, 6, 8, 10 en 11 werden pluggen ter bevestiging van schroeven in metselwerk gespuitsgiet. Na plaatsing in een serie uniforme gaten, en het aanbrengen van schroeven werd na vaste intervallen de kracht gemeten welke benodigd is, om de plug met schroef uit het gat te trekken. De resultaten hiervan zijn globaal in Tabel 1 aangegeven.

- voldoet niet aan de gestelde norm
- o voldoet aan de gestelde norm
- + voldoet ruim aan de gestelde norm

Het blijkt dat de pluggen uit de samenstellingen 2, 4 en 11 (niet volgens de uitvinding) zich sneller "zetten", dat wil zeggen een grotere kruip vertonen en eerder uit het gat getrokken kunnen worden dan de pluggen uit de samenstellingen 6, 8 en 10, volgens de uitvinding.

C O N C L U S I E S

1.      Werkwijze voor de bereiding van een slagvaste  
5      polymeersamenstelling, omvattende 0,5-75  
         gewichts-delen van een rubbersamenstelling (per  
         100 gewichtsdelten matrixpolymeer) door
  - a)    het mengen in de smelt van het matrixpolymeer  
         A met een samenstelling omvattende de  
10      rubbersamenstelling gedispergeerd in een  
         matrixpolymeer B, waarbij B is desgewenst A,  
         en
  - b)    de dispersie van de genoemde rubbersamen-  
         stelling in matrixpolymeer B verkregen is  
15      door het mengen in de smelt van matrix-  
         polymeer B met een rubbersamenstelling die  
         tenminste één gefunctionaliseerde rubber en  
         tenminste één niet-gefunctionaliseerde rubber  
         bevat.
- 20    2.      Werkwijze volgens conclusie 1 met het kenmerk dat  
         de gewichtsverhouding matrixpolymeer B :  
         rubbersamenstelling ligt tussen 80:20 en 30:70.
3.      Werkwijze volgens conclusie 1 of 2 met het  
         kenmerk dat de rubbersamenstelling een mengsel is  
25      van een gefunctionaliseerde en een niet-  
         gefunctionaliseerde rubber.
4.      Werkwijze volgens conclusie 3 met het kenmerk dat  
         de gefunctionaliseerde rubber als een schil rond  
         een kern van de niet-gefunctinaliseerde rubber  
30      aanwezig is.
5.      Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies  
         met het kenmerk dat de gefunctionaliseerde rubber  
         is afgeleid van een rubber die verschilt van de  
         niet-gefunctionaliseerde rubber.

- 13 -

6. Werkwijze volgens een van de conclusies 3, 4 of 5 met het kenmerk dat de niet-gefunctionaliseerde rubber gekozen wordt uit de groep van ethyleen-(C3-C20)  $\alpha$ -olefine copolymeren.
- 5 7. Werkwijze volgens conclusie 6 met het kenmerk dat het  $\alpha$ -olefine 6-20 koolstofatomen bevat en het ethyleen- $\alpha$ -olefine copolymeer verkregen is door polymerisatie in aanwezigheid van een metallocen katalysator.
- 10 8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-7 met het kenmerk dat de matrixpolymeren A en B worden gekozen uit de groep van polyamiden, polyesters, polyacetalen en polycarbonaten.
9. Werkwijze volgens conclusie 8 met het kenmerk dat  
15 de matrixpolymeren uit de groep van polyamiden worden gekozen.
10. Werkwijze volgens een der conclusies 1-9 met het kenmerk dat de gefunctionaliseerde rubber op een styreen-butadieen tri-blokcopolymeer gebaseerd  
20 is.
11. Werkwijze volgens een der conclusies 1-10 met het kenmerk dat de gefunctionaliseerde rubbers zijn verkregen door chemische modificatie door middel van reactie met of door ent-copolymerisatie van  
25 de rubber met een onverzadigd dicarbonzuur-anhydride, een onverzadigd dicarbonzuur of een onverzadigd dicarbonzure ester.
12. Werkwijze volgens een der conclusies 1-11 met het kenmerk dat de rubber niet vernet is.
- 30 13. Werkwijze volgens een der conclusies 1-12 met het kenmerk dat deeltjes waarin de rubber-samenstelling in matrixpolymeer B gedispergeerd is, bestaan uit ene kern van niet-gefunctionaliseerde rubber en een schil van

- 14 -

gefunctionaliseerde rubber.

14. Slagvast polymeersamenstelling verkregen met de werkwijze volgens een der conclusies 1-13.
15. Vanuit de smelt van de polymeersamenstelling  
5 volgens conclusie 14 vormgegeven voorwerp.
16. Korrelmengsel omvattende het matrixpolymeer A en het, de rubbersamenstelling bevattend, polymeer B.